

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:

Michio HORIUCHI, et al.

Application No.:

Group Art Unit:

Filed: September 15, 2003

Examiner:

For: FUEL BATTERY

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN  
APPLICATION IN ACCORDANCE  
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Japanese Patent Application No(s). 2002-283289

Filed: September 27, 2002

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: September 15, 2003

By: 

H. J. Staas  
Registration No. 22,010

1201 New York Ave, N.W., Suite 700  
Washington, D.C. 20005  
Telephone: (202) 434-1500  
Facsimile: (202) 434-1501

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 9月27日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-283289

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-283289 ]

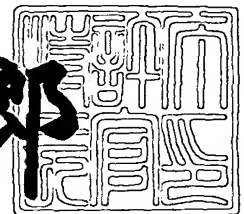
出 願 人  
Applicant(s):

新光電気工業株式会社

2003年 6月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3047936

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0259289

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明の名称】 燃料電池

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県長野市大字栗田字舍利田 7 1 1 番地 新光電気工業株式会社内

    【氏名】 堀内 道夫

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県長野市大字栗田字舍利田 7 1 1 番地 新光電気工業株式会社内

    【氏名】 菅沼 茂明

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県長野市大字栗田字舍利田 7 1 1 番地 新光電気工業株式会社内

    【氏名】 渡邊 美佐

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県長野市大字栗田字舍利田 7 1 1 番地 新光電気工業株式会社内

    【氏名】 山崎 修司

【特許出願人】

    【識別番号】 000190688

    【氏名又は名称】 新光電気工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077621

    【弁理士】

【氏名又は名称】 綿貫 隆夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100092819

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀米 和春

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006725

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702296

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素イオン伝導型の固体電解質層の一方の面にカソード層が形成され、他方の面にアノード層が形成されたセルを有し、メタン等の燃料ガスと、酸素または酸素含有ガスが供給され、前記セルを介して前記ガス間の酸化還元反応が生起されて起電力が生じる燃料電池において、

前記アノード層が、Li を固溶させた NiO を主成分とする焼成体からなることを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】 前記セルによって、燃料ガス供給側チャンバーと酸素または酸素含有ガス供給側チャンバーとが分離されたセパレート型をなすことを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 3】 燃料ガスと酸素または酸素含有ガスとからなる混合ガスに、カソード層およびアノード層が晒されるようにセルが配置されたチャンバーを有することを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 4】 メタン等の燃料ガスおよび酸素を含む混合燃料ガスや排ガスの給排口が形成された容器内に燃料電池用セルが収容された燃料電池において、

前記容器内の燃料電池用セルを除く部分であって、混合燃料ガスや排ガスが流動する空間部に充填物が充填され、

前記充填物間の間隙が、電池を駆動した際に、前記空間部内に発火限界内の混合燃料ガスが存在しても発火し得ない間隙をなし、

前記アノード層が、Li を固溶させた NiO を主成分とする焼成体からなることを特徴とする燃料電池。

【請求項 5】 前記アノード層が、Li 化合物をニッケル酸化物に添加し焼成処理してなる成分を主成分とする焼成体であることを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 記載の燃料電池。

【請求項 6】 前記アノード層が、Li 化合物を NiO に  $\text{Li}_2\text{O}$  換算で 1 mol% 以上 15 mol% 以下添加し、焼成処理してなる焼成体を主成分とすることを特徴とする請求項 5 記載の燃料電池。

【請求項 7】 前記アノード層を構成する副成分として、サマリアドープドセリア、スカンジウム安定化ジルコニア、イットリウム安定化ジルコニアのうちのいずれかが 50 体積%以下含まれることを特徴とする請求項 1～6 いずれか 1 項記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、火力発電等の発電効率に比較して、高効率の発電効率が期待できるため、現在、多くの研究がなされている。

かかる燃料電池には、図 4 に示す様に、イットリウム ( $Y_2O_3$ ) が添加された安定化ジルコニアから成る焼成体を酸素イオン伝導型の固体電解質層 100 として用い、この固体電解質層 100 の一面側にカソード層 102 が形成されていると共に、固体電解質層 100 の他面側にアノード層 104 が形成された燃料電池用セル 106 が配設されている。

この燃料電池用セル 106 のカソード層 102 側には、酸素又は酸素含有気体が供給される。他方のアノード層 104 側には、メタン等の燃料ガスが供給される。この燃料電池は、セル 106 によって、燃料ガス供給側チャンバーと酸素または酸素含有ガス供給側チャンバーとが分離されたセパレートチャンバー型をなす。

【0003】

かかる図 4 に示す燃料電池用セル 106 のカソード層 102 側に供給された酸素 ( $O_2$ ) は、カソード層 102 と固体電解質層 100 との境界で酸素イオン ( $O^{2-}$ ) にイオン化され、この酸素イオン ( $O^{2-}$ ) は、固体電解質層 100 によってアノード層 104 に伝導される。アノード層 104 に伝導された酸素イオン ( $O^{2-}$ ) は、アノード層 104 に供給されたメタン ( $CH_4$ ) ガスと反応し、水 ( $H_2O$ )、二酸化炭素 ( $CO_2$ )、水素 ( $H_2$ )、一酸化炭素 ( $CO$ ) が生成さ

れる。かかる反応の際に、酸素イオンが電子を放出するため、カソード層 1 0 2 とアノード層 1 0 4 との間に電位差が生じる。このため、カソード層 1 0 2 とアノード層 1 0 4 を取出線 1 0 8 によって電氣的に接続することにより、アノード層 1 0 4 の電子はカソード層 1 0 2 の方向（矢印の方向）に取出線 1 0 8 を流れ、燃料電池から電気を取り出すことができる。

尚、かかる図 4 に示す燃料電池の作動温度は、約 1 0 0 0 ℃である。

#### 【 0 0 0 4 】

しかし、図 4 に示す燃料電池用セル 1 0 6 は、約 1 0 0 0 ℃もの高温下で、カソード層 1 0 2 側は酸化性雰囲気に晒されていると共に、アノード層 1 0 4 側は還元性雰囲気に晒されているため、燃料電池用セル 1 0 6 の耐久性を向上することは困難であった。

一方、SCIENCE, Vol.288 (2000) , p2031-2033には、図 5 に示す様に、固体電解質層 1 0 0 の両面側にカソード層 1 0 2 とアノード層 1 0 4 とが形成された燃料電池用セル 1 0 6 を、メタンガスと酸素とが混合された混合燃料ガス内に載置しても、燃料電池用セル 1 0 6 に起電力が発生することが報告されている。

#### 【 0 0 0 5 】

図 5 に示す燃料電池のように、燃料電池用セル 1 0 6 を混合燃料ガス内に載置することによって、燃料電池用セル 1 0 6 の全体を実質的に同一雰囲気とすることができ、両面の各々を異なる雰囲気に晒す図 4 に示す燃料電池用セル 1 0 6 に比較して、その耐久性の向上を図ることができる。この燃料電池は、燃料ガスと、酸素または酸素含有ガスとの混合ガスが供給されるシングルチャンバー型をなす。

しかしながら、図 5 に示す燃料電池には、約 1 0 0 0 ℃もの高温下でメタンガスと酸素とが混合された混合燃料ガスを供給するため、混合燃料ガスは、爆発の危険性を回避すべく、酸素濃度が発火限界よりも低濃度となるように（メタン濃度が発火限界を超える高濃度に）調整されて供給される。

このため、メタン等の燃料が完全燃焼するには著しく酸素量が不足し、メタン等の燃料の炭化が進行して電池性能が低下することがある。

#### 【 0 0 0 6 】

そこで、本発明者等は、メタン等の燃料と酸素との混合燃料ガスを用い、混合燃料ガスの爆発を防止しつつ、燃料の炭化の進行を防止し得る程度に酸素濃度を向上した混合燃料ガスを使用し得る燃料電池を開発し、特許出願している（特願 2001-281730）。

この燃料電池は、メタン等の燃料ガス及び酸素を含む混合燃料ガスや排ガスの給排口が形成された容器内に燃料電池用セルが収容された燃料電池において、該容器内の燃料電池用セルを除く部分であって、混合燃料ガスや排ガスが流動する前記容器内の空間部に充填物が充填され、前記充填物間の間隙が、前記燃料電池を駆動した際に、前記空間部内に発火限界内の混合燃料ガスが存在しても発火し得ない間隙であることを特徴としている。

【 0 0 0 7 】

【非特許文献 1】

SCIENCE, Vol.288 (2000) , p2031-2033

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記シングルチャンバー型の燃料電池において、発火限界内の混合原料ガスが用いられることから、燃料ガスの完全燃焼化が促進され、電池性能が向上するが、長時間の使用により、アノード層（燃料極）に用いられているニッケルやニッケルサーメットが酸化してくる不具合がある。ニッケルが酸化すると電極抵抗が上昇し発電効率低下あるいは発電不能になるだけでなく、電極に剥離が生じるという課題がある。

【 0 0 0 9 】

また、上記セパレートチャンバー型燃料電池の場合にも同様の課題がある。すなわち、セパレートチャンバー型のものでは、アノード層（燃料極）には、燃料ガスまたは加湿した燃料ガスが供給され、還元雰囲気にはなっているが、下流側（燃料極近傍）では、電気化学的反応の結果、水蒸気や炭酸ガス分圧が高まり、その平衡酸素分圧によっては酸化性雰囲気となり、燃料極材に用いられているニッケルやニッケルサーメットの酸化が問題になるのである。

【 0 0 1 0 】



そこで本発明は上記課題を解決すべくなされたもので、その目的とするところは、燃料極（アノード層）側の酸素分圧が高くなり、電極金属が酸化される条件下においても、電導性が維持され、燃料極機能が維持される燃料電池を提供するにある。

#### 【 0 0 1 1 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明に係る燃料電池は、酸素イオン伝導型の固体電解質層の一方の面にカソード層が形成され、他方の面にアノード層が形成されたセルを有し、メタン等の燃料ガスと、酸素または酸素含有ガスが供給され、前記セルを介して前記ガス間の酸化還元反応が生起されて起電力が生じる燃料電池において、前記アノード層が、Liを固溶させたNiOを主成分とする焼成体からなることを特徴とする。

前記セルによって、燃料ガス供給側チャンバーと酸素または酸素含有ガス供給側チャンバーとが分離されたセパレート型をなすことを特徴とする。

あるいは、燃料ガスと酸素または酸素含有ガスとからなる混合ガスに、カソード層およびアノード層が晒されるようにセルが配置されたチャンバーを有することを特徴とする。

#### 【 0 0 1 2 】

また、本発明に係る燃料電池は、メタン等の燃料ガスおよび酸素を含む混合燃料ガスや排ガスの給排口が形成された容器内に燃料電池用セルが収容された燃料電池において、前記容器内の燃料電池用セルを除く部分であって、混合燃料ガスや排ガスが流動する空間部に充填物が充填され、前記充填物間の間隙が、電池を駆動した際に、前記空間部内に発火限界内の混合燃料ガスが存在しても発火し得ない間隙をなし、前記アノード層が、Liを固溶させたNiOを主成分とする焼成体からなることを特徴とする。

#### 【 0 0 1 3 】

前記アノード層が、Li化合物をニッケル酸化物に添加し焼成処理してなる成分を主成分とする焼成体であることを特徴とする。

また、前記アノード層が、Li化合物をNiOにLi<sub>2</sub>O換算で1mol%以上15mol%以下添加し、焼成処理してなる焼成体を主成分とすることを特徴とする

また、前記アノード層を構成する副成分として、サマリアドープドセリア、スカンジウム安定化ジルコニア、イットリウム安定化ジルコニアのうちのいずれかが50体積%以下含まれることを特徴とする。

## 【 0 0 1 4 】

## 【発明の実施の形態】

以下本発明の好適な実施の形態を添付図面に基づいて詳細に説明する。

図1にシングルチャンバー型燃料電池の一例を示す。

図1に示す燃料電池では、複数の単一燃料電池用セル16、16・・・を積層した多層燃料電池用セルを、メタン等の燃料ガスと酸素とを含む混合燃料ガス（以下、混合ガスと称することがある）が供給される複数の供給配管20a、20a・・・と、排ガスが排出される複数の排出配管20b、20bとが形成された、横断面形状が矩形又は円形の容器20内に、電池用セル16の積層面が筒（容器）の径方向と直交する方向に配置するように収容している。

## 【 0 0 1 5 】

この容器20は、燃料電池の作動温度で十分に耐熱性を呈するように、1200℃程度まで耐熱性を有するセラミック等の耐熱材料によって形成され、多層燃料電池用セルを構成する単一燃料電池用セル16、16・・・の各々は、緻密構造の固体電解質層10の一面側に形成された多孔質層のカソード層12と、この固体電解質層10の他面側に形成された多孔質層のアノード層14とから形成されている。

## 【 0 0 1 6 】

かかる単一燃料電池用セル16のアノード層14と、他の単一燃料電池用セル16のカソード層12とは、直接接合されて多層燃料電池用セルを形成する。この多層燃料電池用セルで発電された電力は、多層燃料電池用セルの最外層の一方に位置する単一燃料電池用セル16のカソード層12と、他方の最外層に位置する単一燃料電池用セル16のアノード層14とから引き出された引出線（図示せず）によって取出される。

## 【 0 0 1 7 】

図 1 に示す単一燃料電池用セル 1 6 を形成する固体電解質層 1 0 は、酸素イオン誘導体であって、イットリウム (Y) やスカンジウム (Sc) 等の周期律表第 3 族元素により部分安定化されたジルコニア酸化物、或いはサマリウム (Sm) やガドリウム (Gd) 等がドーブされたセリウム酸化物によって形成される。

更に、カソード層 1 2 は、ストロンチウム (Sr) 等の周期律表第 3 族元素が添加されたランタンのマンガン、ガリウム又はコバルト酸化化合物から形成される。

#### 【 0 0 1 8 】

アノード層 1 4 は、Li 化合物をニッケル酸化物に添加し焼成処理してなる成分を主成分とする焼成体で構成することができる。

具体的には、アノード層を、Li 化合物を NiO に  $Li_2O$  換算で 1 mol% 以上 15 mol% 以下添加し、焼成処理してなる焼成体を主成分とすると好適である。

また、アノード層 1 4 を構成する副成分として、サマリアドーブドセリア、スカンジウム安定化ジルコニア、イットリア安定化ジルコニアのうちのいずれかが 50 体積% 以下含まれるようにすることができる。

#### 【 0 0 1 9 】

上記カソード層 1 2 及びアノード層 1 4 は、多孔質層であって、その開気孔率を 20% 以上、好ましくは 30~70%、特に 40~50% とすることが好ましい。

図 1 に示す多層燃料電池用セルは、予め焼成して形成した固体電解質層 1 0 に、所定形状の各層用のグリーンシートを積層した後、又は各積層用のペーストを所定形状に塗布した後、再焼成することによって得ることができる。

また、予め焼成して形成した単一燃料電池用セル 1 6, 1 6 . . . を積層して一体化することによっても、多層燃料電池用セルを得ることができる。

#### 【 0 0 2 0 】

図 1 に示す燃料電池で用いる多層燃料電池用セルのカソード層 1 2 とアノード層 1 4 とは、多孔質層であるため、供給配管 2 0 a, 2 0 a . . . から供給された混合ガスは通過可能である。

このため、図 1 に示す燃料電池では、多層燃料電池用セルを、単一燃料電池用

セル 1 6 を形成するカソード層 1 2 及びアノード層 1 4 が供給配管 2 0 a, 2 0 a . . . から供給した混合ガスの流動方向と平行となるように、容器 2 0 内に収容している。

#### 【 0 0 2 1 】

その際に、容器 2 0 内に供給した混合ガスが多層燃料電池用セルのカソード層 1 2 及びアノード層 1 4 を経由して流れるように、多層燃料電池用セルの外周面の略全面を容器 2 0 の内周面に密着し、容器 2 0 内に供給した混合ガスが、容器 2 0 の内壁面と多層燃料電池用セルの外周面との間等から流出することを防止している。

尚、必要に応じて容器 2 0 の内壁面と多層燃料電池用セルの外周面との間に、例えばアルミナセメントや高融点ガラス等の低気孔率材料を用いて封止を施してもよい。

#### 【 0 0 2 2 】

このように容器 2 0 内に収容した多層燃料電池用セルと供給配管 2 0 a, 2 0 a . . . との間、及び多層燃料電池用セルと排出配管 2 0 b, 2 0 b . . . との間に、空間部 2 2, 2 4 が形成される。かかる空間部 2 2, 2 4 が、空状態の場合は、燃料電池の駆動温度である約 1 0 0 0 ℃の高温下において、混合ガスの発火を防止するには、混合ガス中の酸素濃度を発火限界よりも低濃度（メタン等の燃料ガスを発火限界よりも高濃度）とすることが必要である。

多層燃料電池用セルに供給する混合ガスとして、酸素濃度が低濃度の混合ガスを用いる場合、混合ガス中のメタン等の燃料ガスが炭化して電池性能が低下することがある。

一方、混合ガス中の酸素濃度を、燃料ガスが炭化することのない濃度にとすると、空間部 2 2 中の混合ガスの組成が発火限界内に入り、爆発の危険性が著しく高くなる。

#### 【 0 0 2 3 】

この点、図 1 の燃料電池では、空間部 2 2, 2 4 に充填物 2 6 を充填し、充填物 2 6、2 6 間の間隙を、燃料電池を駆動した際に、空間部 2 2, 2 4 内に酸素濃度（燃料ガス濃度）が発火限界内の混合ガスが存在していても発火し得ない距

離としている。

具体的には、充填物 2 6、2 6 間の間隙を、燃料電池を駆動した際に、空間部 2 2、2 4 内に存在する発火限界内の混合ガスの消炎距離よりも狭くなるように、充填物を充填している。

#### 【 0 0 2 4 】

このため、容器 2 0 に供給する混合ガス中の酸素濃度を、メタン等の燃料ガスが発火する発火限界内まで高めても、空間部 2 2、2 4 での発火を回避できる。

ここで言う「混合ガスの消炎距離」とは、「化学便覧（応用化学編II）」（社団法人日本化学会編、昭和 6 3 年 1 1 月 1 5 日第 2 刷発行）の第 4 0 7 頁に規定されており、混合ガスの発火が起こり得る最小電極間距離のことである。この距離よりも狭い電極間距離では、エネルギーをいくら大きくして発火が起こらない。

かかる消炎距離は、混合ガス中の酸素濃度や圧力等に応じて変化するため、燃料電池を駆動した際に、空間部 2 2、2 4 の混合ガスの消炎距離を実験的に求めておくことが好ましい。

#### 【 0 0 2 5 】

また、空間部 2 2、2 4 に充填に充填した充填物の充填物間隙は、一様ではなく分布を有している。このため、充填物 2 6、2 6 間の間隙が、平均では、燃料電池を駆動した際に、空間部 2 2、2 4 の混合ガスの消炎距離よりも狭いものの、最大間隙が広がる場合がある。この場合、混合ガスが発火したとき、爆轟に繋がるおそれがあるため、充填物 2 6 間の最大間隙を、燃料電池を駆動した際に、空間部 2 2、2 4 内に存在する混合燃料ガスの爆轟を防止し得る消炎直径以下とすることによって、例えば混合ガスに着火しても爆轟を防止できる。

尚、「消炎直径」とは、筒から吹出す混合気体に着火しても、筒内に燃焼波が浸入できない限界の直径をいい、メタンと酸素との混合気体の消炎直径は、0.1 ～ 3 mm である。

#### 【 0 0 2 6 】

図 1 に示す燃料電池の空間部 2 2、2 4 に充填する充填物 2 6 としては、燃料電池の駆動条件で安定している金属又はセラミックから成る粉粒体、多孔体又は

細管を用いることができる。

かかる粉粒体、多孔体又は細管としては、Ti, Cr, Te, Co, Ni, Cu, Al, Mo, Rh, Pd, Ag, W, Pt, Auから成る群から選ばれた一種又は二種以上を含む合金によって形成された粉粒体、多孔体又は細管、或いは Mg, Al, Si, Zrから成る群から選ばれた一種又は二種以上含むセラミックによって形成された粉粒体、多孔体又は細管を好適に用いることができる。

#### 【0027】

また、粉粒体としては、粒径が $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ の粉粒体が好ましく、多孔体としては、開気孔率が50%以上の多孔体が好ましい。細管としては、内径 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ の細管が好適に使用でき、長い細管を空間部22, 24に混合ガスの流動方向に並べて充填してもよく、短管状の細管を空間部22, 24にランダムに充填してもよい。

尚、混合ガスを燃料電池に供給する供給配管20a, 20a・・・での発火を防止すべく、供給配管20a内に充填物を充填してもよい。

#### 【0028】

図1に示す燃料電池には、混合ガスを複数の供給配管20a, 20a・・・から供給する。この様に、混合ガスを分散して供給することによって、供給配管20a内での混合ガスの発火を極力防止している。

容器20の空間部22に供給された混合ガスは、充填された充填物26間の間隙を通過して多層燃料電池用セルに到達し、多孔質層のカソード層12及びアノード層14を空間部24の方向に流動する。この際に、混合ガスは、カソード層12及びアノード層14を形成する微細孔内に拡散し、固体電解質層10の表面に到達する。

#### 【0029】

固体電解質層10の表面に到達した混合ガスのうち、メタン等の可燃性ガスと固体電解質層10を通過した酸素イオンとが電気化学的に反応し、水( $\text{H}_2\text{O}$ )、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )、水素( $\text{H}_2$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )を生成すると共に、酸素イオンが電子を放出する。この電気化学的反應によって生成した水( $\text{H}_2\text{O}$ )、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )、水素( $\text{H}_2$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )は、空間部24か

ら排出配管 2 0 b, 2 0 b . . から排出される。

#### 【 0 0 3 0 】

混合ガスは、多層燃料電池用セルのカソード層 1 2 及びアノード層 1 4 を流れるに従って酸素量が減少し、水 ( $H_2O$ )、二酸化炭素 ( $CO_2$ )、水素 ( $H_2$ )、一酸化炭素 ( $CO$ ) が増加するが、混合ガス中の組成は実質的に同一である。

このため、排出ガスが充填される空間部 2 4 も、空間部 2 2 と同様に、充填物 2 6 を充填して防爆構造にしておくことを必要とする。

尚、図 1 の燃料電池に供給する混合ガスとしては、メタンの他に、水素ガス、エタン、プロパン、ブタン等の可燃性ガスと空気とを混合した混合ガスを好適に用いることができる。

#### 【 0 0 3 1 】

上記のように発火限界内の混合ガスが供給されることによって、アノード層（燃料極） 1 4 は酸化性雰囲気中におかれる。

このように酸化性雰囲気中におかれても、アノード層 1 4 に、Li を固溶させた NiO を主成分とする焼成体を用いることによって、長時間使用してもアノード層 1 4 の電気電導性が維持され、電池性能が維持されることが確認された。

#### 【 0 0 3 2 】

図 1 に示す燃料電池では、多層燃料電池用セルを構成する固体電解質層 1 0 が緻密構造であるため、多層燃料電池用セルを、その単一燃料電池用セル 1 6 を形成するカソード層 1 2 及びアノード層 1 4 を供給配管 2 0 a, 2 0 a . . から供給した混合ガスの流動方向と平行となるように容器 2 0 内に収容し、多孔質層であるカソード層 1 2 及びアノード層 1 4 を混合ガスの流路としている。かかる図 1 に示す燃料電池では、多層燃料電池用セルの外周面と容器 2 0 の内周面との封止が困難となり易い傾向にある。

#### 【 0 0 3 3 】

この点、図 2 に示す燃料電池のように、複数の単一燃料電池用セル 4 0, 4 0 . . が積層された多層燃料電池用セルを、単一燃料電池用セル 4 0 を形成するカソード層 1 2 及びアノード層 1 4 を供給配管 2 0 a, 2 0 a . . から供給した混合ガスの流動方向と直角となるように容器 2 0 内に収容することによって、多層

燃料電池用セルの外周面と容器 2 0 の内周面との封止を容易とすることができる。

但し、混合ガスが多層燃料電池用セルを通過することを要するため、図 2 に示す多層燃料電池用セルを構成する単一燃料電池用セル 4 0 は、カソード層 1 2、アノード層 1 4 及び固体電解質層 3 0 が多孔質層によって形成されている。

#### 【 0 0 3 4 】

図 2 に示す多層燃料電池用セルは、所定形状に形成した各層のグリーンシートを積層した積層体を同時焼成することによって得ることができる。このため、図 2 に示す多層燃料電池用セルは、予め焼成して形成した固体電解質層 1 0 に、所定形状の各層用のグリーンシートを積層した後、又は各層用のペーストを所定形状に塗布した後、再焼成することによって得る図 1 に示す多層燃料電池用セルに比較して、製造コスト等を安価とすることができる。

ここで、図 2 に示す燃料電池を形成する部材のうち、図 1 に示す燃料電池と同一部材については図 1 と同一番号を付して詳細な説明を省略する。

かかる図 2 に示す燃料電池の供給配管 2 0 a, 2 0 a . . . から供給した混合ガスは、多孔質層のカソード層 1 2、アノード層 1 4 及び固体電解質層 3 0 内を流れつつ、電気化学反応を惹起し、排出配管 2 0 b, 2 0 b . . . から排出される。

#### 【 0 0 3 5 】

図 1 及び図 2 に示す燃料電池は、燃料電池全体を所定温度雰囲気下に置いて発電を行っているが、図 3 に示す様に、多層燃料電池用セルが収容された部分を加熱する加熱手段としての加熱ヒータ 5 0 を設け、多層燃料電池用セル近傍で且つ充填物 2 6 が充填された空間部 2 2, 2 4 には、冷却手段としての冷却管 5 2 を設けてもよい。この様に、空間部 2 2, 2 4 の混合ガスを冷却することによって、空間部 2 2, 2 4 における混合ガスの消炎直径を大きくできる。

このように、空間部 2 2, 2 4 を強制冷却する場合には、空間部 2 2, 2 4 に充填する充填物 2 6 を、伝熱性が良好な金属とすることが好ましい。

尚、図 3 に示す燃料電池を形成する部材について、図 1 及び図 2 に示す燃料電池と同一部材は同一番号を付して詳細な説明を省略した。

#### 【 0 0 3 6 】



上記では、シングルチャンバー型の燃料電池で説明したが、図4に示すセパレートチャンバー型の燃料電池においても、アノード層の材料に上記のものを用いることによって、長時間の使用によってもアノード層の電気電導性が維持され、電池性能が好適に維持される。

【0037】

【実施例】

NiO粉末に対し $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末をそれぞれ、1、3、5、8、10、15、20mol%となる量添加混合し、直径5mm、長さ約15mmの柱状に成形し、1200℃2時間大気中で焼成を行った。得られた焼成体は全て黒色に変色しており、これらの抵抗を直流4端子法で測定した。次いでこれらを窒素気流中500℃で5時間処理した後、これらをさらに4体積%の水素を含む窒素気流中500℃で10分間処理した後、および、再度大気中1200℃2時間処理した後に、同様に抵抗測定した。測定結果を表1に示す。これらの処理のうち、4体積%の水素を含む窒素気流中500℃での10分間処理で、試料の収縮に伴うクラックが発生し、この傾向は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末添加量の多いものほど多い傾向が見られた。表1に示されるように、上記の4体積%の水素を含む窒素気流中500℃での10分間処理の還元処理によって、いずれのサンプルも電気抵抗が減じたが、再度の大気中1200℃2時間処理の酸化によって、Liのドーピングされていないサンプルは電気抵抗が大幅に増加し、Liがドーピングされているサンプルは電気抵抗がそれほど増加せず、電気電導性が維持されていることがわかる。

【0038】

表1

| Li <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加量<br>[mol%] | 直流抵抗 [Ωcm]           |                         |   |                          |
|--|----------------------|-------------------------|---|--------------------------|
|  | 1200℃ 2 時間<br>大気中焼成  | +<br>500℃ 5 時間<br>窒素中処理 | +<br>500℃ 10 分 間<br>4% 水 素 - 窒 素<br>中処理 | +<br>1200℃ 2 時間<br>大気中処理 |
| 0  | 2×10 <sup>6</sup> 以上 | 2×10 <sup>6</sup> 以上    | 2.77×10 <sup>-5</sup>                   | 2×10 <sup>6</sup> 以上     |
| 1  | 1.456                | 4.228                   | 242×10 <sup>-5</sup>                    | 1300                     |
| 3  | 0.383                | 0.385                   | 3.19×10 <sup>-5</sup>                   | 295                      |
| 5  | 0.332                | 0.331                   | 2.77×10 <sup>-5</sup>                   | 338                      |
| 8  | 0.123                | 0.117                   | 1.51×10 <sup>-5</sup>                   | 46                       |
| 1 0  | 0.106                | 0.082                   | 23.5×10 <sup>-5</sup>                   | 43                       |
| 1 5  | 0.340                | 0.241                   | 22.6×10 <sup>-5</sup>                   | 500                      |
| 2 0  | 0.252                | 0.165                   | (破壊)                                    | -                        |

## 【 0 0 3 9 】

NiO粉末にLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末を8mol%添加し、1200℃ 2時間大気中焼成を行い粉砕して得た粉末に10wt%のSDC（サマリアドープドセリア）粉末とバインダーとテレピネオールを添加しペーストを調整した。これを一方の面にLSM（ランタンストロンチウムマンガナイト）ペーストを印刷した相対密度約90%のSDC基板の他方の面に印刷し、1200℃ 2時間大気中焼成を行った（サンプル1）。また同様に一方の面にLSMペーストを印刷した相対密度約90%のSDC基板の他方の面に10wt%のSDC添加NiOペーストを印刷し、1200℃ 2時間大気中焼成を行った後、約4体積%水素含有窒素中でNiOの還元処理を行った（サンプル2）。

白金メッシュに溶接した白金ワイヤを引き出し配線とし、これらをそれぞれアルミナ系セラミック多孔体が充填された管中に配置し、燃焼範囲内のブタン-空気混合気流中500℃に保持した結果、サンプル1では110mVで33mAの電流発生が確認されたが、サンプル2では電流発生は初期に僅かに確認された後、全く発生しなくなった。降温後取り出したサンプルを確認した結果、サンプル2のアノード極は還元処理後、金属色の灰色だったものが黄緑色に変色し、容易に

S D C 基板から剥離した。

【 0 0 4 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、燃料極（アノード層）側の酸素分圧が高くなり、電極金属が酸化される条件下においても、電導性が維持され、燃料極機能が維持される燃料電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る燃料電池の一例を説明する縦断面図である。

【図 2】

本発明に係る燃料電池の他の例を説明する縦断面図である。

【図 3】

本発明に係る燃料電池の他の例を説明する縦断面図である。

【図 4】

従来の燃料電池を説明する概略図である。

【図 5】

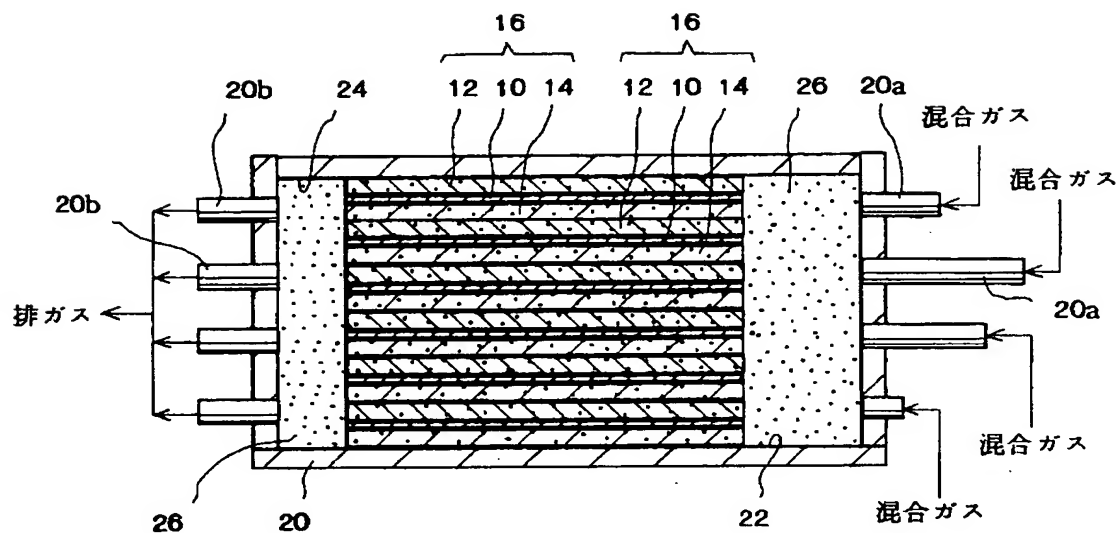
改良された燃料電池を説明する概略図である。

【符号の説明】

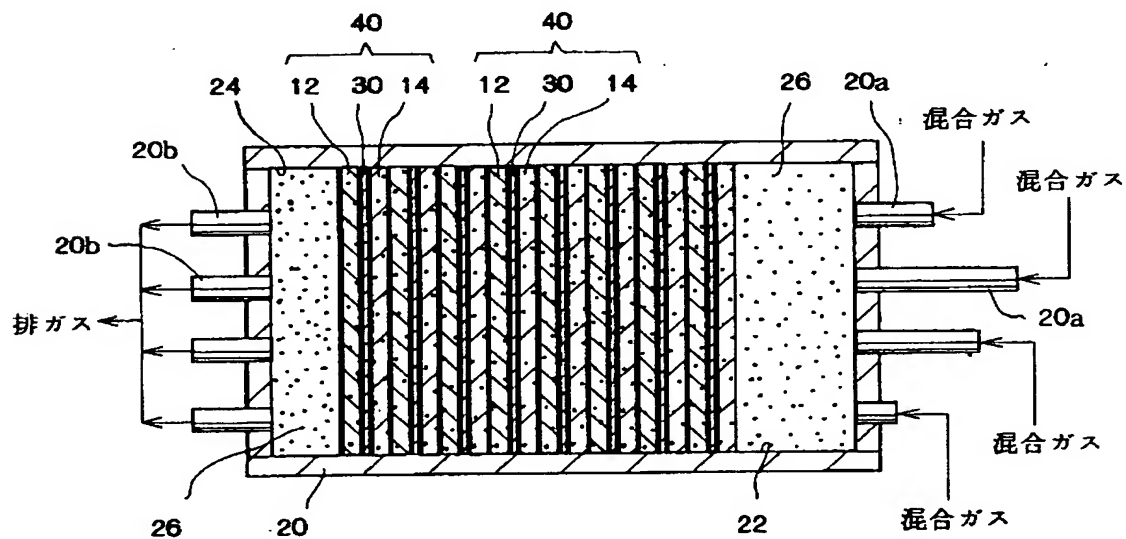
- 1 0, 3 0 固体電解質層
- 1 2 カソード層
- 1 4 アノード層
- 1 6, 4 0 単一燃料電池用セル
- 2 0 容器
- 2 0 a 供給配管
- 2 0 b 排出配管
- 2 2, 2 4 空間部
- 2 6 充填物
- 5 0 加熱ヒータ
- 5 2 冷却管

【書類名】 図面

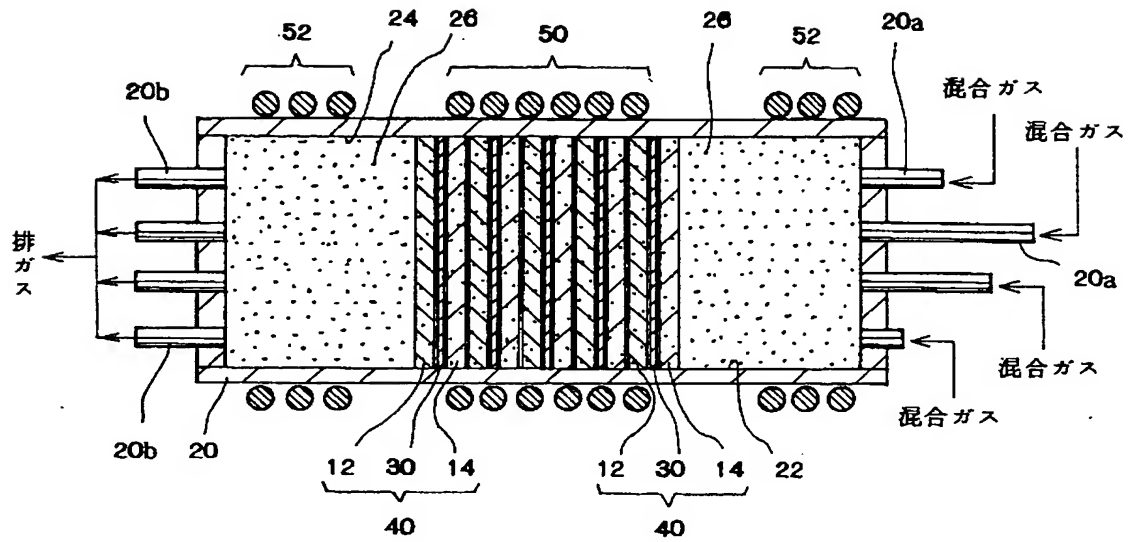
【図 1】



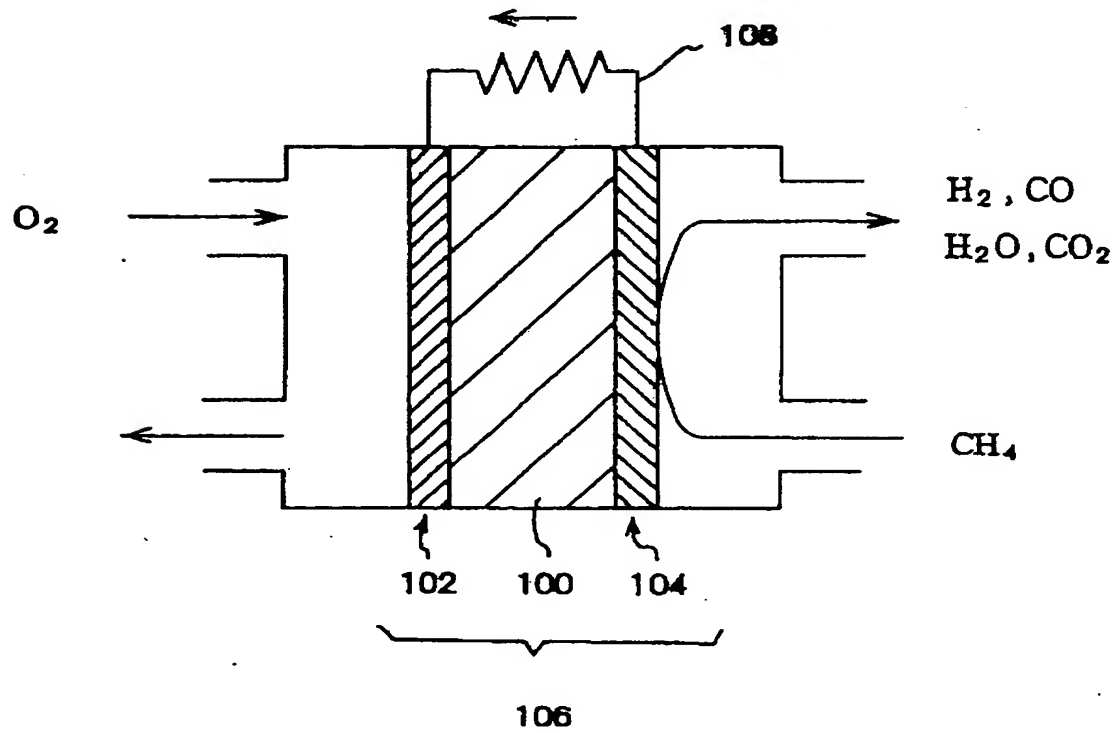
【図 2】



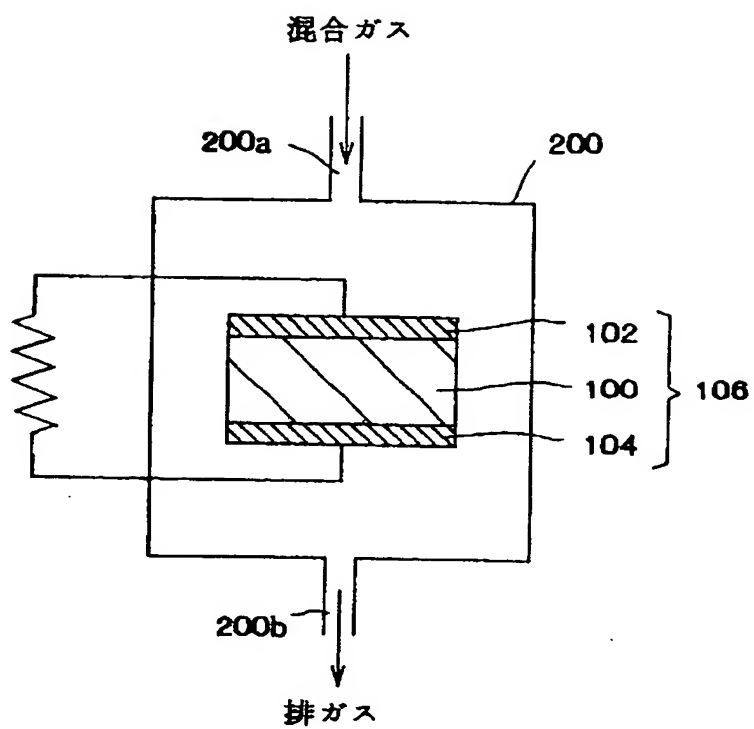
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】            要約書

【要約】

【課題】    燃料極側の酸素分圧が高くなり、電極金属が酸化される条件下においても、電導性が維持され、燃料極機能が維持される燃料電池を提供する。

【解決手段】    酸素イオン伝導型の固体電解質層 1 0 の一方の面にカソード層 1 2 が形成され、他方の面にアノード層 1 4 が形成されたセル 1 6 を有し、メタン等の燃料ガスと、酸素または酸素含有ガスが供給され、セル 1 6 を介して前記ガス間の酸化還元反応が生起されて起電力が生じる燃料電池において、アノード層 1 4 が、L i を固溶させた N i O を主成分とする焼成体からなることを特徴とする。

【選択図】            図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 9 0 6 8 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 長野県長野市大字栗田字舎利田 7 1 1 番地

氏 名 新光電気工業株式会社